탄소나노튜브/에폭시 복합소재의 감쇠특성 분석

신응수 이종화*

Damping Characterization of Carbon Nanotube/Epoxy Composites

Eungsoo Shin, Jongwha Lee

Key Words : Carbon Nanotube (탄소나노튜브), Composites (복합재), Damping (감쇠), Continuum Mechanics (연속체 역학), Interfacial Friction (경계면 마찰)

Abstract

This study intends to provide the analytical and experimental damping characterization of carbon nanotube/epoxy composites. A constitutive model based on continuum mechanics is employed to describe epoxy and the perfectly bonded and partially bonded nanotubes. An interfacial stick-slip between the nanotubes and epoxy is considered to characterize the damping of the composites. For experimental estimation, beam-type specimens are prepared with a variation of nanotube concentration from 0.5% to 2% in weight. An ultrasonic agitation method is employed for enhancing the nanotube dispersion within epoxy. Damping of the composites is characterized in terms of the strain and the nanotube concentration. Results show that the nanotube concentration significantly affects the damping characteristics of the nanocomposites. A good correlation is found between the analytical prediction based on the stick-slip and the experimental measurements.

1. 서 론

탄소나노튜브 (carbon nanotube: CNT)가 발견된 이래 완벽한 격자구조에 의한 놀라운 기계적 특성은[1-7] 나노 스케일의 미세 구조물 개발에 있어 비약적인 발전을 가져왔을 뿐 아니라 기존 고분자 물질과의 복합에 의한 마이크로 스케일의 새로운 구조 재료의 개발에 있어서도 높은 가능성을 제시하고 있다.[8] 기존의 고분자 복합재료와 비교하여 나노복합소재는 CNT 자체의 탁월한 특성과 나노 크기 입자의 분자 수준에서의 혼합에 의해서 아주 미소량의 첨가만으로도 기존 재료의 특성을 크게 변화시킬 수 있다.[9, 10] 하지만 나노복합소재의 본격적 활용을 위해서는 CNT 의 고분자 내에서의 분포 (dispersion), CNT 와 고분자 상호간의 결합 및 하중 전달 등에 대한 이론 분석 및 실험 검증이 전제되어야 하는데 이에 대한 문제점은 많이 제시되고 있으나[8, 9, 11-13] 아직까지 만족할 만한 해결 방안은 없는 실정이다.

또한 나노복합소재에 대한 기존의 연구가 CNT 를 첨가함으로써 기존 고분자 물질의 기계적 특성 중에서 탄성 계수 또는 인장 강도 등을 증가시키는 방안에 집중된 반면, CNT 가 복합재의 감쇠 특성에 미치는 영향에 대해서는 거의 관심을 갖지 않았다.[14,15] 하지만 나노 스케일의 CNT 가 첨가됨으로써 복합소재 내부에서 CNT 와 고분자 사이에 발생하는 접촉면은 기존 복합소재의 경우와는 비교할 수 없을 정도로 증가하게 되며, 접촉면에서의 상호 마찰 증가는 감쇠 성능을 향상시키는 데 직접적으로 기여할 수 있다.

본 연구는 CNT 가 나노복합소재의 감쇠 특성에 미치는 영향을 거시적으로 분석하는데 목적이 있으며 이를 위하여 연속체 역학에 기초한 이론 모델을 제시하고 그에 따른 해석 결과를 실험적으로 검증하고자 한다.

충북대학교 공과대학 기계공학부
E-mail : esshin@chungbuk.ac.kr
TEL : (043)261-3159 FAX : (043)263-2448
* 충북대학교 대학원 정밀기계공학과

2. 이론 해석

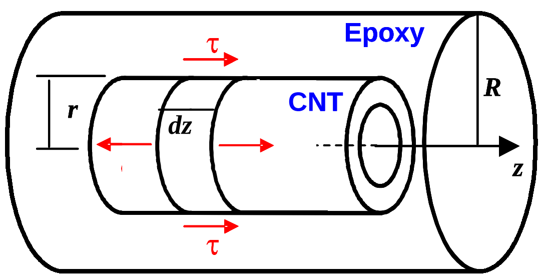
나노복합소재의 감쇠 특성은 CNT 와 고분자 사이의 접촉 면에서의 마찰에 의해 지배적으로 결정되며 분자동역학 (molecular dynamics) 방법에 의한 연구 결과와[16] 원자현미경 (atomic force microscope)에 의한 측정 결과에[17] 의하면 이러한 마찰 거동은 Stick-Slip 현상으로 모델링할 수 있다. CNT 원자 수준에서의 상호 작용이 감쇠에 미치는 영향은 아주 작다는 가정하에 Fig. 1 에 보이는 바와 같이 연속체 모델링에[18] 기초한 단위 셀 (unit cell)에 대하여 지배 방정식을 유도하였다. 단위 셀은 하나의 CNT 와 이를 둘러싼 고분자 영역으로 구성되며 CNT 의 경우 실제로는 속이 비어 있는 실린더이지만 여기서는 유도 과정의 단순화를 위해서 속이 찬 등가의 실린더로 모델링하였는데, 외부 하중에 대해 동일하게 변형한다는 조건으로부터 등가의 탄성 계수를 적용하였다. 즉, 본래 CNT 의 반경이 , 두께가 이고 탄성계수가 일 때 등가 탄성계수는 아래와 같이 주어진다.

$$= 2\left(- \right) \tag{1}$$

축방향으로 외부 하중이 작용할 때 CNT 와 에폭시의 접촉면 상에서의 전단을 통해 CNT 로 전달된다고 가정하고 평형 관계로부터 지배방정식을 유도하면 다음과 같다.

$$\frac{\sigma(\ )}{\quad} = -\tau(\ )\cdot\frac{2\pi}{\quad} \tag{2}$$

여기서 는 등가 CNT 실린더의 단면적이다. 이때 전단 응력과 방향의 변형과의 관계를 Cox 모델에[19] 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.



ig A schematic of a unit cell

$$\tau(\ ) = \frac{\quad}{2\pi}\{\ (\ ) - \ (\ )\} \tag{3}$$

위 식에서 는 CNT 변위, 은 CNT 가 없을 경우의 변위이며 는 CNT 와 에폭시가 혼합될 때의 기하학적 조건에 따라 결정되는 변수로서 실린더 형상의 CNT 에 대해서는 다음과 같이 주어진다.

$$= \frac{2\pi}{(\quad)} \tag{4}$$

위에서 은 에폭시의 전단 계수이다.

식(2)-(4)로부터 CNT 경계면에서의 전단 응력 및 내부 응력이 분포를 구할 수 있다.

$$\tau(\ ) = \ \cdot\varepsilon\cdot\left(\frac{\quad}{2\ \ (\quad)}\right)^{1\ 2}\frac{\{\beta(\ \ 2-\ )\}}{(\beta\ \ 2)} \tag{5}$$

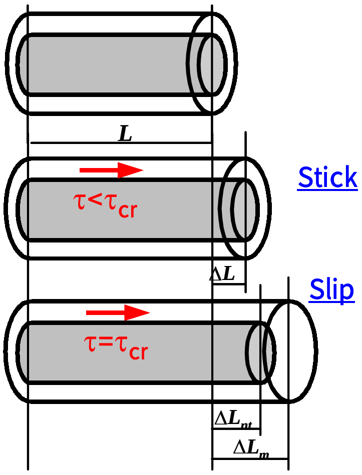
$$\sigma(\ ) = \ \cdot\varepsilon\cdot\left(1-\frac{\{\beta(\ \ 2-\ )\}}{(\beta\ \ 2)}\right) \tag{6}$$

여기서,

$$\beta \equiv \left(\frac{\quad}{\quad}\cdot\frac{2\pi}{(\quad)}\right)^{1\ 2}$$

한편 CNT 와 에폭시의 접촉면에서의 상호 거동은 Fig. 2 에 도시한 바와 같이 외부 하중에 의해 접촉 면에 발생하는 전단 응력이 임계 전단 응력보다 작으면 CNT 와 에폭시는 미끄럼없이 동일한 변형을 하지만, 임계 전단 응력 (τ)에 도달하면 미끄럼이 발생하여 CNT 는 더 이상 변형하지 않고 에폭시만 추가적으로 변형하게 되며 접촉 면에서의 전단 응력도 임계 전단 응력으로 일정하게 유지된다. 여기서 임계 전단 응력이 발생했을 때의 CNT 의 변형은 (5)로부터 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon\ = \frac{\tau\ (\ \ 2)}{\cdot\sqrt{\ \cdot\frac{1}{2\ (\quad)}}\cdot\int_0^{2}\frac{\{\beta(\ \ 2-\ )\}}{(\beta\ \ 2)}} \tag{7}$$



ig Stick-slip behavior

이와 같은 Stick-Slip 현상에 의한 마찰 손실과 감쇠 특성과의 관계를 나타내는 거시 지표로서 본 연구에서는 손실 계수를 구하였다.

$$\eta = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\tau \cdot 2\pi \; {}^{2} \cdot (\varepsilon \; - \varepsilon)}{\frac{1}{2} \; \cdot \varepsilon^2 + \frac{1}{2} \; \cdot \varepsilon^2} \qquad (8)$$

3. 실험

3.1 CNT/에폭시 시편 제작

나노복합소재 시편을 만드는 과정에서 가장 중요한 점은 CNT 의 균일한 분산 및 고분자와의 결합을 보장하는 데 있다. 본 연구에서는 초음파 가진법 (Ultrasonic agitation)을[20] 적용하였으며 그 과정을 간략하게 정리하면 다음과 같다. (i) 에폭시와 약간의 첨가제를 혼합한 에폭시 레진을 만든다. 에폭시로는 Epoxy9450 (75 parts)을 사용하였으며 여기에 혼합물의 점도를 낮추기 위한 Epodil749 (25 parts)와 응고를 촉진시키기 위한 Ancamie (41.4 parts)를 첨가한다. (ii) 에폭시 레진에 CNT 를 섞는다. CNT 는 AP-grade Single-Walled Nanotube (직경 1.4 nm, 순도 50-70%)로서 혼합 비율은 무게로 결정하였으며 CNT 의 분산과 결합을 촉진시키기 위해서 Surfactant (Polyoxyethylene 8 lauryl ether)를 첨가한다. (iii) CNT 의 균일 분산을 위해서 CNT/에폭시 혼합물에 초음파 에너지를 주입한다. 초음파 가진량은 CNT 의 혼합비가 높을수록 많아야 하지만 혼합물의 점도 및 온도의 상승을 고려하여 적정하게 결정하였는데 1% CNT 혼합인 경우 1 분의 가진 및 1 분의 냉각을 3 회에 걸쳐 반복한다. (iv) CNT/에폭시 혼합물 내부의 기포를 제거하기 위한 30 분간 vacuuming 한다. (v) 마지막 단계로 121 C 에서 18 시간동안 curing 한다.

3.2 감쇠 특성 측정

Fig. 3 에 보이는 바와 같이 외팔보 형태의 시편에 자유단에서 초기 변위를 가한 후의 과도 응답을 구하고 대수감소법을 이용하여 감쇠비를 구한다. 이론 해석의 (8)에 나타난 바와 같이 감쇠 특성은 시편의 변형에 따라 달라지게 되며 이를 검증하기 위해서는 CNT 와 에폭시 사이의 미끄럼이 발생하기 시작하는 임계값 이상의 변형이 필요하다. 본 실험에 사용한 시편의 길이는 고정단을 제외하고 16.5 cm 인데 자유단에서의 초기 변위를 3 cm 로 하여 과도 응답을 구했다.

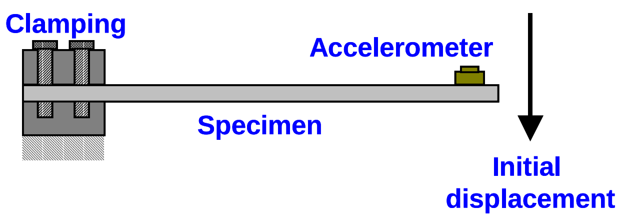
4. 결과 및 고찰

Table 1 은 본 연구의 이론 해석에 사용된 파라미터 값을 정리한 것이다. 해석 결과는 (8)에 유도된 바와 같이 변형율의 함수로 구하되 실험 결과와의 비교를 위하여 손실 계수(η) 대신 감쇠비(ζ)의 형태로 ζ=0.5η의 관계에 의해 변환하여 나타냈다.

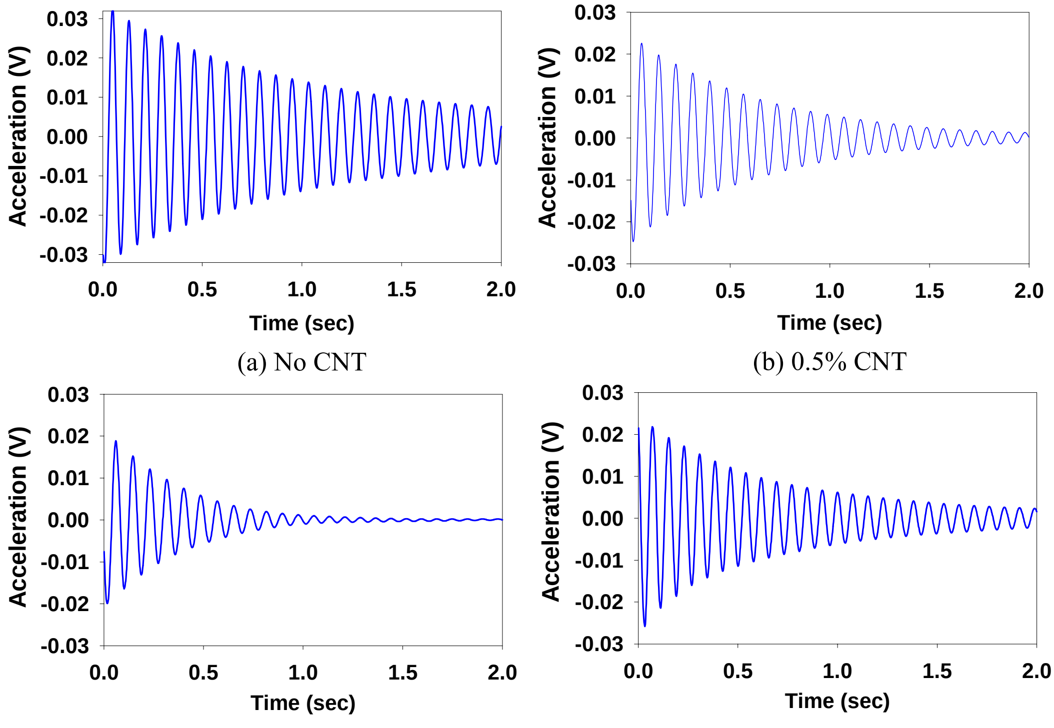
Fig. 4 는 실험에 의해 측정한 시간응답을 CNT 혼합비에 따라 도시한 것이며 여기에 대수감소법을 적용하여 구한 감쇠비를 Fig. 5 에 나타냈다.

Table Parameters used for analytic prediction

Parameter		Numerical value
Carbon nanotube	Radius ( )	0.7 nm
	Length ( )	1 μm
	Young s modulus ( )	1.03 TPa
Epoxy	Shear modulus ( )	1.22 GPa
Interface	Critical shear stress (τ_c)	0.2 MPa



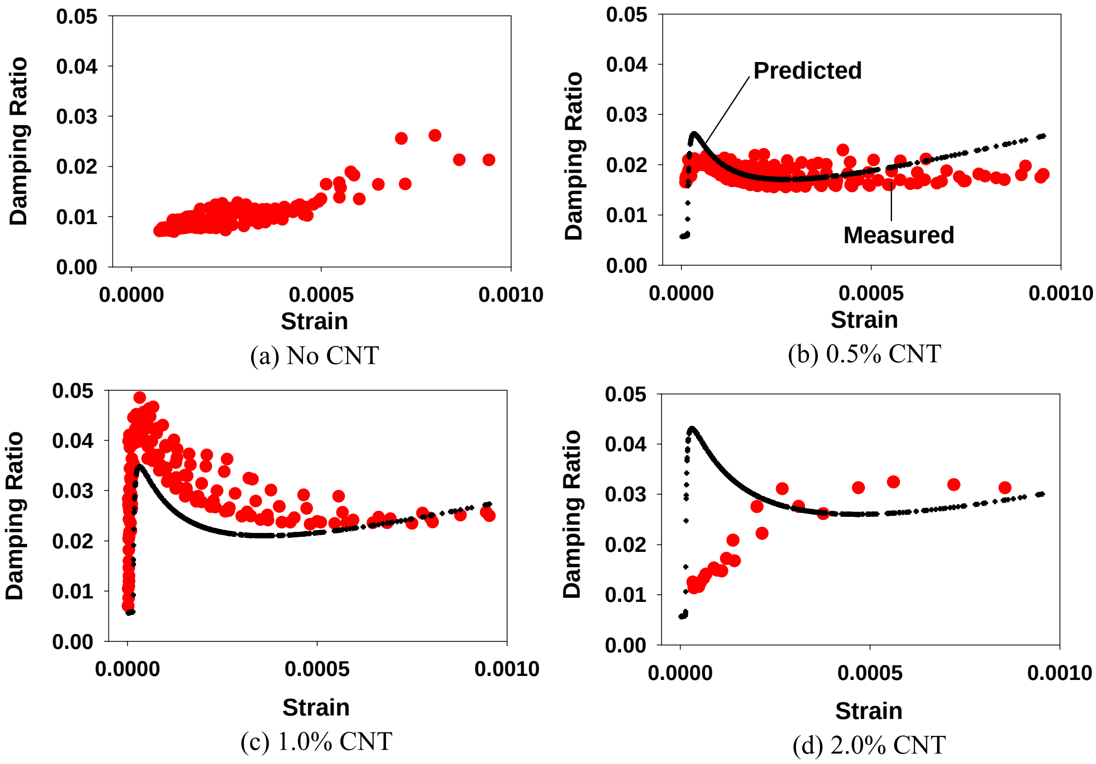
ig Experimental setup for damping measurement



(a) No CNT (b) 0.5% CNT

(c) 1.0% CNT (d) 2.0% CNT

ig Measured transient response



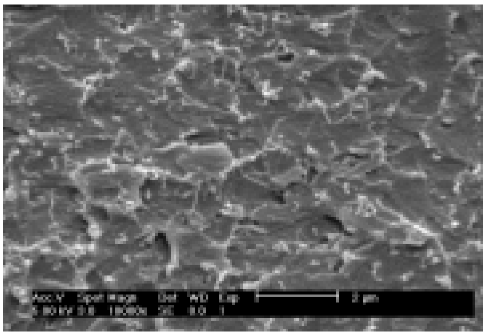
(a) No CNT (b) 0.5% CNT

(c) 1.0% CNT (d) 2.0% CNT

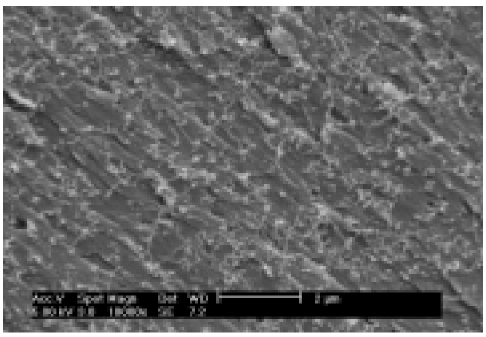
ig Damping ratio vs. strain

Figs. 4 및 5 의 결과로부터 CNT 가 복합소재의 감쇠에 미치는 영향을 알 수 있다. 우선적으로 CNT 가 첨가되지 않은 에폭시의 경우와 비교하여 CNT/에폭시의 감쇠 특성은 변형율에 따라서 큰 폭으로 변화하며 Fig. 5(a), (b)에 나타난 바와 같이 Stick-Slip 마찰 모델에 의한 이론 예측과 실험 결과가 잘 일치함을 보이고 있다. 이러한 감쇠 특성의 변화는 Fig. 4 의 시간 응답에서도 뚜렷한 차이를 알 수 있는데, CNT 혼합비가 1%인 Fig. 4(c)의 경우 매우 빠르게 응답이 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

이론 예측에서는 CNT 의 혼합비가 증가함에 따라 감쇠 성능도 따라서 증가하는 반면, 실험에서는 CNT 혼합비가 1%인 경우의 감쇠 성능이 가장 좋은 반면 2%인 경우 Fig. 5(d)에 나타난 바와 같이 오히려 줄어드는 현상을 보이고 있다. 이러한 실험 결과와 이론 예측의 차이는 여러 원인에 의해 발생할 수 있는데 가장 중요한 이유로는 이론 모델과 실제 실험에 사용된 나노복합소재 시편과의 차이점이라고 할 수 있다. 특히 CNT 의 혼합비가 증가할수록 CNT 를 균일하게 분산시키는 것이 점점 어려워진다. 또한 CNT 가 복합 소재 내에 분포한 형상을 보면 Fig. 6 의 SEM 사진에 나타난 바와 같이 3 차원 공간 상에 임의의 방향과 굴곡을 가지고 있으며 여러 CNT 가 불규칙하게 엉켜 있는 경우도 많이 관찰할 수 있다. 반면 이론 모델에서는 CNT 를 곧은 실린더 형상으로 가정하였으며 CNT 상호 작용을 무시하였다. 이 외에도 본 연구에서 사용한 CNT 는 대략 60% 정도의 낮은 순도를 가진 것으로 CNT 혼합비가 커질수록 복합 소재내의 불순물도 따라서 증가한다고 할 수 있으며 이러한 불순물이 감쇠 특성에 어떤 영향을 미치는 가에 대해서는 불확실하다.



(a) 1.0% CNT



(b) 2.0% CNT

ig SEM photos (x 10000)

또한 Fig. 5 의 이론 결과를 얻는 데 있어서 임계 전단 응력 (τ_c)는 (7), (8)에서 알 수 있듯이 본 연구의 Stick-Slip 모델에 의한 감쇠 예측에 있어 매우 중요한 파라미터인데 이를 정확하게 예측하는 것은 거의 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 Table 1 에 정리한 바와 같이 0.2 MPa 를 사용하였는데 실험에 사용한 복합 소재 시편에서 CNT 와 에폭시 간의 결합 상태에 영향을 주는 여러 불확실한 요인들을 고려하여 이상적인 결합 상태에 대한 분자동역학 등의 연구 결과보다 낮은 값으로 추정하였다. 따라서 Fig. 5 에 나타난 이론 해석과 실험 결과의 비교 검증은 정량적 관점보다는 정성적 관점에서 나노복합 소재의 감쇠 해석 모델을 제시한 데 의의가 있으며, 관련 파라미터들에 대한 보다 정확한 예측과 및 해석 모델의 개선을 통한 감쇠 특성 분석은 향후 과제라 할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 탄소나노튜브가 나노복합소재의 감쇠에 미치는 영향을 알아보기 위하여 연속체 모델링에 기초한 감쇠 해석 모델을 제시하고 CNT/에폭시 복합 소재 시편을 제작, 실험을 통하여 해석 모델을 검증하였다. Stick-Slip 마찰 현상에 기초한 해석 모델로부터 예측한 감쇠 특성은 실험으로부터 얻은 결과와 잘 일치하였으며 CNT 가 복합 소재의 감쇠에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

또한 모델링과 실험 시편과의 불일치로부터 이론 예측과 실험 결과의 차이가 발생하는 점도 확인하였는데 향후 해석 모델의 보완과 나노복합소재를 제작하는 과정의 개선을 통하여 보다 정확하게 CNT 가 감쇠 특성에 미치는 영향을 분석할 수 있다.

참고문헌

(1) Ruoff, R. S. and Lorents, D. C., 1995, Mechanical

and Thermal Properties of Carbon Nanotubes, C , 33, 925-930.

(2) Lu, J. P., 1997, Elastic Properties of Single and Multilayered Nanotubes, C , 58(11), 1649-1652.

(3) Hernandez, E., Goze, C., Bernier, P., and Rubio, A., 1998, Elastic Properties of C and $B_xC_yN_z$ Composite Nanotubes, , 80(20), 4502-4505.

(4) Yakobson, B. I., Campbell, M. P., Brabec, C. J., and Bernholc, J., 1997, High Strain Rate Fracture and C-chain Unraveling in Carbon Nanotubes, C , 8(4), 341-348.

(5) Salvetat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forr , L., Benoit, W., and uppiroli, L., 1999, Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, , 69, 255-260.

(6) Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., and Gibson, J. M., 1996, Exceptionally High Young s Modulus bserved for Individual Carbon Nanotubes, , 381, 678-680.

(7) Wong, E. W., Sheehan, P. E., and Lieber, C. M., 1997, Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, , 277, 1971-1975.

(8) Thostenson, E. T., Ren, . F., and Chou, T. W., 2001, Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review, C T 61(13), 1899-1912.

(9) Qian, D., Dickey, C., Andrews, R., and Rantell, T., 2000, Load Transfer and Deformation Mechanism in Carbon Nanotube-polystyrene Composites, 76(20), 2868-2870.

(10) A. Allaoui, S. Bai, H. Cheng and J. Bai, 2002, Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite, C T , 62, 1993-1998.

(11) A ayan, P. M., Schadler, L. S., Giannaris, C., and Rubio, A., 2000, Single-walled Carbon Nanotube-polymer Composites: Strength and Weakness, 12(10), 750-754.

(12) Salvetat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forr , L., Benoit, W., and uppiroli, L., 1999, Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, , 69, 255-260.

(13) Sandler, J., Shaffer, M. S. P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., and Windle, A. H., 1999, Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties, 40(21), 5967-5971.

(14) M. Shaffer and A. Windle, 1999, Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites, , 11(11), 937-941.

(15) . Jin, K. Pramoda, G. Xu and S. Goh, 2001, Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites, C , 337, 43-47.

(16) Buldum, A. and Lu, J. P., 1999, Atomic Scale Sliding and Rolling of Carbon Nanotubes, , 83, 5050-5053.

(17) H lscher, H., Schwarz, U. D., w rner, ., and Wiesendanger, R., 1998, Conse uences of the Stick-slip Movement for the Scanning Force Microscopy Imaging of Graphite, , 57, 2477-2481.

(18) degard, G. M., Gates, T. S., Nicholson, L. M., and Wise, K. E., 2001, E uivalent Continuum Modeling of Nano-structured Materials, T .

(19) Cox, H. L., 1952, The Elasticity and Strength of Paper and the ther Fibrous Materials, , 3, 72-79.

(20) X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. Voise, and J. Young, 2000, Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotubes/Polymer Composites, C , 12, 1049-1052.

(21) ASTM E756-83, .